



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 861**

51 Int. Cl.:  
**C08G 64/34** (2006.01)  
**C08G 65/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08708045 .3**  
96 Fecha de presentación : **21.01.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2115032**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.11.2009**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de polioles de polietercarbonato.**

30 Prioridad: **30.01.2007 EP 07101407**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.05.2011**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Mijolovic, Darijo;**  
**Kummeter, Markus;**  
**Stösser, Michael;**  
**Bauer, Stephan y**  
**Göttke, Stephan**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 358 861 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de polioles de polietercarbonato

5 Es objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de polioles de polietercarbonato mediante adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras H-funcionales bajo empleo de catalizadores de DMC. Polioles de polietercarbonato se pueden emplear como polioles para la obtención de poliuretanos, a modo de ejemplo, para espumas, elastómeros, materiales de sellado, revestimientos y pegamento. Por lo demás, se pueden emplear polioles de polietercarbonato en las aplicaciones de polioles basados en óxido de alquileo conocidas por el especialista, como formulaciones de agentes de lavado y limpieza, líquidos de perforación, aditivos para combustibles, agentes tensioactivos iónicos y no iónicos, agentes lubricantes, productos químicos de proceso para la obtención de papel y materiales textiles, o formulaciones cosméticas. El proceso aquí descrito permite el empleo de sustancias iniciadoras de bajo peso molecular para la polimerización, reduce la formación de productos secundarios indeseables, y posibilita altas velocidades de incorporación de dióxido de carbono en polioles de polietercarbonato.

15 La obtención de polioles de polietercarbonato mediante adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras H-funcionales bajo empleo de catalizadores de cianuro metálico doble, también denominado catalizadores de DMC, y el empleo de estos polioles, a modo de ejemplo para la obtención de poliuretanos, son conocidos.

20 Generalmente, el mercado exige alternativas convenientes a polioles convencionales para sistemas de poliuretano. Para el especialista es conocido el empleo mayoritario de polieterpolioles como componente de polirol, a modo de ejemplo para la obtención de espumas blandas de poliuretano. Como es sabido, polieterpolioles se obtienen mediante adición de óxidos de alquileo a sustancias iniciadoras H-funcionales. Los óxidos de alquileo empleados con más frecuencia son óxido de etileno y óxido de propileno. Desde el punto de vista comercial es de especial interés el empleo de dióxido de carbono como comonomero en polimerizaciones de óxido de alquileo. Una substitución parcial de óxidos de alquileo en polioles mediante dióxido de carbono tiene el potencial de reducir claramente los costes para la obtención de polioles.

25 Aunque el empleo de dióxido de carbono como comonomero en la polimerización de óxidos de alquileo es conocido desde el final de los años 60 (Inou et al., Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds, Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969), los inconvenientes de procedimientos conocidos hasta la fecha impiden una amplia comercialización.

30 Para poder obtener polioles de polietercarbonato competitivos económicamente y desde el punto de vista de aplicación frente a polioles existentes, se deben evitar procedimientos que requieran mucha energía y costes, que necesitan presiones elevadas, temperaturas elevadas y tiempos de reacción largos.

35 Para el especialista es sabido que, dependiendo del respectivo campo de aplicación, a modo de ejemplo en sistemas de poliuretano, los polioles a emplear deben cumplir propiedades materiales necesarias, como pesos moleculares, viscosidades, polidispersividades y funcionalidades.

40 Por lo demás, en el caso de empleo de productos químicos de proceso, como disolventes, catalizadores o cocatalizadores, se deben considerar sus costes, pero sobre todo el gasto para su separación del producto tras la obtención. La separación de componentes secundarios puede ser necesaria por una parte para evitar interferencias en las reacciones siguientes, a modo de ejemplo con poliisocianatos, por otra parte para el cumplimiento de requisitos de especificación en los productos finales. Pueden ser requisitos, a modo de ejemplo, contenidos en componentes volátiles, metales, bases o ácidos.

45 Es sabido que durante la síntesis de polioles de polietercarbonato se forman productos secundarios de la reacción de óxidos de alquileo con dióxido de carbono. A modo de ejemplo, en la reacción de óxido de propileno y dióxido de carbono se presenta carbonato de propileno como producto secundario. La formación de carbonato de propileno es indeseable por diversos motivos: carbonato de propileno consume el costoso monómero óxido de propileno; carbonato de propileno puede interferir considerablemente en la siguiente reacción de polioles de polietercarbonato con poliisocianatos, y por lo tanto se debe separar de la mezcla de productos; carbonato de propileno es un componente volátil y se debe eliminar hasta los correspondientes límites de especificación para el cumplimiento de valores límite de emisión, a modo de ejemplo de espumas blandas de poliuretano. Por lo tanto, un procedimiento económico para la obtención de polioles de polietercarbonato requiere una reducción, y si es posible, prevención de productos secundarios.

50 La US 4 500 704 describe un proceso para la obtención de policarbonatos exclusivamente difuncionales (sinónimo de los polioles de polietercarbonato aquí descritos) bajo empleo de catalizadores de DMC. Ya que no se emplean sustancias iniciadoras H-funcionales, sino que se hacen reaccionar exclusivamente óxidos de alquileo y dióxido

de carbono, con el proceso descrito no se pueden realizar funcionalidades > 2. Por lo demás, el proceso requiere presiones entre 27,6 y 75,8 bar, ya que, en caso contrario, los rendimientos descienden a valores muy reducidos. Los tiempos de reacción de al menos 48 horas son poco rentables.

5 La WO 2004/087788 describe la obtención de polioles de polietercarbonato con catalizadores de cianuro multimetálico bajo adición de propagadores de cadenas, a modo de ejemplo butanol terciario, para la reducción de la polidispersividad. En este caso se emplean excesos de 10 veces, preferentemente de 50 veces, y de modo muy especialmente preferente de más de 100 veces, referido al catalizador. La polidispersividad más reducida descrita se situaba en 1,31. Ya que en el caso de los propagadores de cadenas descritos se trata exclusivamente de compuestos de bajo peso molecular, y éstos, como se ha descrito, no participan en la reacción de dióxido de carbono u óxidos de alquileo, éstos se deben separar tras la obtención de polioles de polietercarbonato en un paso de procedimiento adicional. En el caso del proceso descrito se trata de un proceso de alta presión. Los ejemplos para la obtención de polioles de polietercarbonato se sitúan entre 57,9 y 62,1.

15 En la US 6 762 278 se describe un procedimiento para la copolimerización de óxidos de alquileo y dióxido de carbono con catalizadores de cianuro multimetálico, siendo preferentes catalizadores de Zn/Co, que son cristalinos, o están constituidos al menos en un 30 % en peso por partículas en forma de plaquetas. La obtención de polioles de polietercarbonato se efectúa en intervalos de temperatura de 40-180°C con cantidades de catalizador de un máximo de un 1 % en peso. En este caso, el procedimiento descrito requiere presiones de 0,7 - 206,8 bar. Se describe que la velocidad de incorporación de unidades carbonato en los polioles de polietercarbonato depende de la presión en gran medida. En los ejemplos es llamativo que para el contenido de > 5 % en peso de unidades carbonato en polioles de polietercarbonato, en este procedimiento son necesarias presiones de al menos > 34,5 bar (500 psi). Si se selecciona una presión de 13,8 bar (200 psi), como en el ejemplo 5, el contenido en carbonato en el polímero se reduce claramente a un 2,6 % en peso. De ello se puede deducir que según el procedimiento descrito serían necesarias costosas instalaciones de alta presión para una obtención industrial de polioles de polietercarbonato, si se desearan contenidos en carbonato > 5 % en peso. Faltan datos cuantitativos sobre la formación del producto secundario carbonato de propileno, como también sobre los tiempos de reacción.

30 La EP 222 453 describe un procedimiento para la obtención de policarbonatos (sinónimo de los polioles de polietercarbonato descritos en este caso), mediante reacción de dióxido de carbono y óxidos de alquileo en presencia de catalizadores de cianuro metálico doble, una o varias sales de cationes metálicos al menos bivalentes, y aniones no metálicos y/o uno o varios ácidos, que no contiene o contienen iones metálicos. Preferentemente se describen catalizadores de cianuro metálico doble Zn/Co. La cantidad total de catalizador y co-catalizador se sitúa, referida a las cantidades de sustancia iniciadora empleadas, entre un 0,01 - 15 % en peso. La obtención de policarbonatos se efectúa en intervalos de temperatura de 40 - 200°C. En el procedimiento descrito son ventajosas las condiciones de reacción suaves respecto a presión y temperatura, que posibilitarían emplear reactores standard para síntesis de polieterpoliol. En el procedimiento son desventajosas las cantidades muy elevadas de carbonato de propileno que se producen. Según presión de reactor ajustada, los ejemplos 1 a 9 muestran contenidos en carbonato de propileno de un 12,8 % en peso (ejemplo 1) a un 30,7 % en peso (ejemplo 3). El contenido más reducido en carbonato de propileno del ejemplo 1 va acompañado de una velocidad de incorporación de dióxido de carbono reducida, de un 4,8 % en moles. Las cantidades elevadas de carbonato de propileno, que resultan con el procedimiento descrito, lo hacen poco económico por los motivos de consumo de óxido de propileno y la necesaria separación mencionados anteriormente.

45 Por lo tanto, era tarea de la presente invención desarrollar un procedimiento competitivo desde el punto de vista económico en comparación con polioles convencionales, en polieterpolioles especiales, para la obtención de polioles de polietercarbonato. El procedimiento se debía llevar a cabo de manera sencilla y con gasto en instalaciones reducido, debiéndose evitar pasos de procedimiento que requieren mucha energía y costes elevados, como altas presiones, altas temperaturas y tiempos de reacción largos. Los polioles de polietercarbonato presentarán buenas propiedades respecto a viscosidad, polidispersividad, peso molecular y la posibilidad de funcionalidades ajustables de manera variable correspondientemente a su campo de empleo. El empleo de disolventes se evitará, y el contenido en catalizadores de DMC se mantendrá tan reducido como sea posible. Simultáneamente, el contenido en dióxido de carbono incorporado en forma de unidades carbonato será elevado, y la formación de producto(s) secundario(s) de la reacción de óxido(s) de alquileo con dióxido de carbono será lo más reducido posible.

55 Sorprendentemente se descubrió que se pueden obtener polioles de polietercarbonato con los citados requisitos mediante poliadición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras con H funcionales, con una funcionalidad de al menos 1, bajo empleo de catalizadores de DMC, disponiéndose una o varias sustancias iniciadoras en el reactor, y añadiéndose continuamente al reactor una o varias sustancias iniciadoras durante la reacción.

La cantidad de una o varias sustancias iniciadoras, que se añaden con dosificación continuamente al reactor durante la reacción, asciende en este caso al menos a un 5 % en moles de equivalentes, preferentemente al menos un 20 % en moles de equivalentes, y de modo completamente preferente al menos un 40 % en moles de equivalentes de la cantidad de sustancia iniciadora total.

En una forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención, la concentración en óxidos de alquileo libres en la mezcla de reacción durante la reacción asciende a  $> 0 - 40\%$  en peso, preferentemente  $> 0 - 25\%$  en peso, de modo especialmente preferente  $> 0 - 15\%$  en peso, y en especial  $> 0 - 10\%$  en peso, referido al peso de la mezcla de reacción.

- 5 En otra forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención, los extremos de cadena de los polioles de polietercarbonato presentan un bloque constituido por una media de al menos dos, preferentemente por una media de tres, preferentemente por una media de más de tres unidades óxido de alquileo.

Bajo el concepto "mezcla de reacción" se entiende la mezcla de sustancias de empleo y productos de reacción que se encuentra en el reactor.

- 10 La medida de la concentración en óxidos de alquileo libre en la mezcla de reacción se puede efectuar, a modo de ejemplo, por medio de sonda ATR-FTIR, una medida de densidad, GC, GC/MS, HPLC, u otros métodos directos o indirectos. Habitualmente, en el ámbito de esta invención se efectúa la medida de concentración en óxidos de alquileo libres en la mezcla de reacción por medio de sonda ATR-FTIR.

- 15 Para el especialista es comprensible que para el cálculo de cantidades de óxidos de alquileo y de dióxido de carbono a emplear se emplean números característicos correspondientes de sustancias iniciadoras y de poliol de polietercarbonato. A modo de ejemplo, si se emplea un alcohol polifuncional como sustancia iniciadora, su índice de hidroxilo y el índice de hidroxilo deseado del poliol de polietercarbonato a sintetizar con el mismo, sirve como base para el cálculo de las cantidades de óxidos de alquileo y de dióxido de carbono. Si se emplean aminas como sustancias iniciadoras, los índices de amina sirven como base, en el caso de ácidos los correspondientes índices de ácido. Para la determinación de un índice de hidroxilo, amina o ácido es necesario conocer la funcionalidad de la sustancia medida. Además es bastante sabido que la funcionalidad de la sustancia iniciadora empleada o la mezcla de varias sustancias iniciadoras determina la funcionalidad del poliol obtenido con la misma por medio de alcoxilación. Lo mismo es válido en este caso para los polioles de polietercarbonato según la invención. Por consiguiente, una sustancia iniciadora trifuncional, como por ejemplo glicerina, genera un poliol de polietercarbonato trifuncional.
- 20
- 25

- En el procedimiento según la invención se añade con dosificación continuamente una o varias sustancias iniciadoras, y a continuación se marcarán como  $S_K$ . Adicionalmente se dispone en el reactor una o varias sustancias iniciadoras, y a continuación se marcarán como  $S_R$ .  $S_K$  y  $S_R$  proporcionan conjuntamente la cantidad de iniciador total  $S_G = S_K + S_R$ .  $S_K$  y  $S_R$  pueden ser materialmente idénticas. Preferentemente,  $S_K$  y  $S_R$  son diferentes, de modo especialmente preferente  $S_K$  y  $S_R$  son diferentes, pero presentan la misma funcionalidad, y de modo muy especialmente preferente  $S_K$  y  $S_R$  son diferentes, presentan la misma funcionalidad, y  $S_R$  se obtiene mediante alcoxilación de  $S_K$ . Como ejemplo de estructuras de  $S_K$  y  $S_R$  especialmente preferentes cítese glicerina como  $S_K$  y glicerina propoxilada como  $S_R$ . Por las anteriores explicaciones es comprensible que la cantidad molar y la funcionalidad de  $S_G$  resulta de la cantidad molar de poliol de polietercarbonato a sintetizar. Las cantidades molares para  $S_K$  y  $S_R$  resultan de  $S_G$ , representando  $S_G$  respectivamente un  $100\%$  en moles de equivalentes. Las respectivas fracciones, que se suprimen de  $S_K$  y  $S_R$  se seleccionan dependiendo del proceso. La cantidad de  $S_K$  asciende en este caso al menos a un  $5\%$  en moles de equivalentes, preferentemente al menos un  $20\%$  en moles de equivalentes, y muy preferentemente al menos un  $40\%$  en moles de equivalentes de  $S_G$ .
- 30
- 35

- Preferentemente, en el procedimiento según la invención, el contenido de dióxido de carbono incorporado en forma de unidades carbonato, referido a la parte de la molécula sintetizada mediante la reacción sin la(s) sustancia(s) iniciadora(s), asciende a un  $2 - 25\%$  en peso, preferentemente a un  $3 - 20\%$  en peso, y de modo especialmente preferente a un  $5 - 15\%$  en peso.
- 40

- La presión total de reactor en el procedimiento según la invención se sitúa preferentemente en el intervalo de  $0 - 30$  bar, preferentemente  $1 - 15$  bar, y de modo muy especialmente preferente de  $3 - 10$  bar, y la temperatura de reacción se sitúa en el intervalo de  $60 - 150^\circ\text{C}$ , preferentemente  $70 - 140^\circ\text{C}$ , y de modo especialmente preferente de  $80 - 130^\circ\text{C}$ .
- 45

- Para el especialista es sabido que, para la síntesis de polieteroles, frecuentemente se dispone la cantidad total de una sustancia iniciadora, o una mezcla de varias sustancias iniciadoras, en procesos discontinuos o semi-discontinuos, junto con el correspondiente catalizador, y se añaden con dosificación uno o varios óxidos de alquileo correspondientes. Por lo demás es sabido que catalizadores de DMC con sustancias iniciadoras de bajo peso molecular, como agua, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, dietilenglicol y otros, presentan muy mal comportamiento de reacción, o bien no muestran reacción. Ya que las sustancias iniciadoras de bajo peso molecular presentan acción inhibitoria, en especial en procesos discontinuos o semi-discontinuos, en los que se dispone la cantidad de sustancia iniciadora total, se emplean polieteroles u otras sustancias de peso molecular más elevado H-funcionales. Un inconveniente de este procedimiento consiste en que las sustancias iniciadoras de peso molecular elevado, en la mayor parte de los casos polieterpolioles, se deben sintetizar en primer lugar en un paso separado.
- 50
- 55

La EP 879 259 describe un procedimiento en el que se evita este problema. Mediante dosificación continua de una cantidad parcial de al menos un 2 % en moles de equivalentes, u opcionalmente a la cantidad de sustancia iniciadora total, se pueden emplear sustancias iniciadoras de bajo peso molecular para la síntesis de polieterpolioles, sin llegar a distribuciones de peso molecular amplias. La fracción restante de sustancia iniciadora se dispone en el reactor junto con el catalizador de DMC. La sustancia iniciadora que se dispone en el reactor tiene preferentemente la misma funcionalidad que la sustancia iniciadora de bajo peso molecular a dosificar. La diferencia consiste en que la sustancia iniciadora dispuesta debe estar alcoxilada hasta un cierto grado para no presentar por su parte acción inhibitoria sobre el catalizador de DMC. En el procedimiento descrito se puede disponer incluso producto de una síntesis precedente (proceso "heel").

Por lo demás, para el especialista es sabido que dióxido de carbono reduce la reactividad de catalizadores de DMC. De este modo, todos los procedimientos descritos anteriormente presentan tiempos de reacción más largos en comparación con polymerizaciones de óxidos de alquileo sin la presencia de dióxido de carbono con catalizadores de DMC. Como se ha descrito anteriormente, sustancias iniciadoras de bajo peso molecular presentan simultáneamente, sobre todo en procesos discontinuos y semi-discontinuos, acción inhibitoria del mismo modo sobre catalizadores de DMC. Por lo tanto, todos los procedimientos conocidos hasta la fecha, que emplean sustancias iniciadoras H-funcionales para la síntesis de polioles de polietercarbonato (sinónimo policarbonatos), utilizan sustancias iniciadoras basadas en polieterpoliol. La simultaneidad de acciones inhibitorias del comonomero de dióxido de carbono y de sustancias de bajo peso molecular era prohibitiva para la obtención de polioles de polietercarbonato hasta la fecha. De este modo, en los ejemplos de la WO2004/087788 y la US 6 762 278 se emplea exclusivamente un óxido de polipropileno basado en glicerina, con peso molecular medio de  $M_w = 730$  g/mol. La cantidad total de este polieterpoliol se dispone en todos los ejemplos antes de la reacción en el reactor. No se efectúa una dosificación adicional de otras sustancias iniciadoras a la mezcla de reacción durante la reacción. La US 222 453 emplea para todos los ejemplos descritos un óxido de polipropileno basado en glicerina, con peso molecular medio de  $M_w = 300$  g/mol (CARADOL 555-1) como sustancia iniciadora. Del mismo modo se dispone en el reactor la cantidad total, necesaria para la síntesis de polioles de polietercarbonato, antes de la dosificación de óxidos de alquileo y dióxido de carbono.

Sorprendentemente se descubrió que en la síntesis de polioles de polietercarbonato no se debe disponer en el reactor la cantidad total de sustancia iniciadora  $S_G$ , que es necesaria para la síntesis del respectivo poliol de polietercarbonato con correspondiente peso molecular, sino que se pueden añadir continuamente una o varias sustancias iniciadoras ( $S_K$ ) y disponer en el reactor una o varias sustancias iniciadoras ( $S_R$ ). Con el procedimiento aquí descrito se muestra que, a pesar de dosificación de sustancias iniciadoras de bajo peso molecular, la reacción se desarrolla convenientemente. Además era sorprendente que, en comparación con procedimientos anteriores, en los que se dispone en el reactor la cantidad total de sustancia iniciadora  $S_G$ , con el procedimiento aquí descrito se pueden conseguir velocidades de incorporación de dióxido de carbono en polioles de polietercarbonato más elevadas, y simultáneamente se reduce la formación de productos secundarios de la reacción de óxidos de alquileo y dióxido de carbono.

En este caso se hace referencia a las demás ventajas que se citan en la EP 879 259 y resultan en el caso de una adición continua de una o varias sustancias iniciadoras (en este caso  $S_K$ ), como por ejemplo una descarga de reactor eficiente, empleo de sustancias iniciadoras de bajo peso molecular, distribuciones de peso molecular limitadas, etc. La variante de procedimiento descrita en la EP 879 259, en la que no se disponen sustancias iniciadoras en el reactor, y en lugar de las cuales se emplean disolventes, como tolueno, no es preferente para el procedimiento según la invención. Un empleo de disolventes requeriría una separación del producto, lo que se debería evitar según el planteamiento del problema.

Polioles de polietercarbonato, obtenidos conforme al procedimiento según la invención, se distinguen porque mediante adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras H-funcionales, con una funcionalidad de al menos 1, bajo empleo de catalizadores de DMC, el contenido de dióxido de carbono incorporado en forma de unidades carbonato, referido a la parte de la molécula sintetizada mediante la reacción, sin la(s) sustancia(s) iniciadora(s), asciende al menos a un 2 - 25 % en peso, preferentemente a un 3 - 20 % en peso, y de modo especialmente preferente a un 5 - 15 % en peso.

En este caso, el contenido en dióxido de carbono incorporado se refiere a la parte de la molécula del respectivo poliol de polietercarbonato, sintetizada mediante la reacción, sin la(s) sustancia(s) iniciadora(s).

La obtención de polioles de polietercarbonato se efectúa, como se ha descrito, mediante adición catalítica de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras H-funcionales. Para la reacción se dispone la sustancia iniciadora o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras y, en tanto sea necesario, agua y/u otros compuestos fácilmente volátiles. En este caso, como se ha descrito, no se trata de la cantidad total de sustancia iniciadora  $S_G$ , sino  $S_R$ . Preferentemente, en el caso de  $S_R$  se trata de una sustancia iniciadora o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con un peso molecular de al menos  $M_n = 200$  g/mol, y con una funcionalidad de al menos 1. En especial, en el caso de  $S_R$  se trata de una sustancia iniciadora o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con un peso molecular de al menos  $M_n = 300$  g/mol y con una funcionalidad de al menos 1.

La eliminación de agua y/u otros compuestos fácilmente volátiles se efectúa, a modo de ejemplo, por medio de arrastre por vapor con nitrógeno bajo presión reducida, o mediante destilación bajo vacío a temperaturas de 50 - 200°C, preferentemente 80 - 160°C, de modo especialmente preferente a 100 - 130°C. En el procedimiento según la invención aquí descrito es preferente la destilación bajo vacío a temperaturas de 100 - 130°C. Este tratamiento previo de  $S_R$  a partir de una sustancia iniciadora o la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras se denomina a continuación secado de manera simplificada.

En este caso, el catalizador puede estar ya dispuesto en  $S_R$ , pero también es posible añadir el catalizador sólo tras el secado de  $S_R$ . El catalizador se puede añadir en forma sólida, o como suspensión concentrada en sustancia iniciadora. Preferentemente se añade el catalizador como suspensión en una sustancia iniciadora, de modo especialmente preferente en la misma sustancia iniciadora o mezcla de sustancias iniciadoras que  $S_R$ , dispuesto previamente. Si el catalizador se añade como suspensión, éste se adiciona preferentemente antes del secado de  $S_R$ . Concentraciones típicas de catalizador de DMC en la suspensión de catalizador se sitúan entre un 2 - 50 % en peso, preferentemente un 2 - 25 % en peso, y de modo especialmente preferente un 2 - 10 % en peso, referido a la suspensión de catalizador.

Antes de la dosificación de uno o varios óxidos de alquileo, de dióxido de carbono y  $S_K$  se puede inertizar o evacuar el reactor con un gas de protección, como por ejemplo nitrógeno. Preferentemente, el reactor se inertiza con nitrógeno antes de la dosificación de uno o varios óxidos de alquileo, de dióxido de carbono y  $S_K$  mediante aplicación de vacío reiterada, alternante, y subsiguiente lavado con nitrógeno, para evitar reacciones indeseables de uno o varios óxidos de alquileo con oxígeno.

La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo, de dióxido de carbono y  $S_K$  se efectúa tras el secado opcional de  $S_R$  y la adición de catalizador de cianuro multimetálico, que se añade como producto sólido o en forma de una suspensión antes o después del secado. La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo, de dióxido de carbono y  $S_K$  se efectúa en principio de diferente manera. El comienzo de la dosificación se puede efectuar desde vacío, o a una presión previa seleccionada con anterioridad. La presión previa se ajusta preferentemente mediante introducción de un gas inerte, como por ejemplo nitrógeno, ajustándose la presión preferentemente entre 10 mbar - 5 bar, preferentemente 100 mbar - 3 bar, y de modo especialmente preferente 500 mbar - 2 bar.

La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo, de dióxido de carbono y  $S_K$  se puede efectuar de manera simultánea o secuencial, pudiéndose añadir la cantidad de dióxido de carbono total de una vez, o dosificada a lo largo del tiempo de reacción. Preferentemente se efectúa una dosificación de dióxido de carbono. La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo se efectúa de manera simultánea o secuencial respecto a dióxido de carbono. Si se emplean varios óxidos de alquileo para la síntesis de polioles de polietercarbonato, su dosificación se puede efectuar de manera simultánea o secuencial a través de dosificaciones separadas en cada caso, o a través de una o varias dosificaciones, dosificándose al menos dos óxidos de alquileo como mezcla. A través del tipo de dosificación de óxidos de alquileo y de dióxido de carbono es posible sintetizar polioles de polietercarbonato estadísticos, alternantes, en forma de bloques o gradiente. La dosificación de  $S_K$  se puede efectuar de manera simultánea o secuencial respecto a una o varias dosificaciones de óxido de alquileo, y respecto a la dosificación de dióxido de carbono. Si en el caso de  $S_K$  se trata de una sustancia iniciadora aislada, ésta se puede alimentar al reactor a través de una dosificación aislada, separada, o como mezcla con uno o varios óxidos de alquileo. Si  $S_K$  es una sustancia iniciadora aislada, ésta se dosifica preferentemente por separado. Si en el caso de  $S_K$  se trata de más de una sustancia aislada, éstas se pueden dosificar como sustancias aisladas o como mezcla, o como mezcla con uno o varios óxidos de alquileo. Si  $S_K$  está constituido por más de una sustancia iniciadora, éstas no se dosifican preferentemente como mezcla con óxidos de alquileo, sino, de modo especialmente preferente, que se alimentan al reactor como mezcla de todas las sustancias iniciadoras a través de una dosificación. Para el procedimiento según la invención, como se ha descrito, independientemente del tipo de dosificación, es ventajoso que la concentración de óxidos de alquileo libres en suma durante el tiempo de dosificación total se sitúe entre un 0 - 40 % en peso, especialmente un 0 - 25 % en peso, en especial un 0 - 15 % en peso, y muy especialmente un 0 - 10 % en peso, referido a la masa de fase líquida.

La cantidad de dióxido de carbono a emplear para la síntesis de polioles de polietercarbonato se calcula a partir de los índices característicos de sustancias iniciadoras empleadas, descritos anteriormente, del índice de hidroxilo del producto y de la velocidad de incorporación deseada de dióxido de carbono en el polirol de polietercarbonato. La cantidad de dióxido de carbono empleada puede diferir de la cantidad calculada. Preferentemente se emplea un exceso de dióxido de carbono, en especial se determina la cantidad de dióxido de carbono sobre la presión total en condiciones de reacción. Debido a la inercia de reacción de dióxido de carbono frente a alcoxilaciones catalizadas por DMC, es ventajoso un exceso de dióxido de carbono. Para el procedimiento según la invención se ha mostrado además que la reacción a 60 - 150°C, preferentemente a 70 - 140°C, de modo especialmente preferente a 80 - 130°C, y presiones de 0 - 20 bar, preferentemente 1 - 15 bar, y de modo especialmente preferente de 3 - 10 bar, genera polioles de polietercarbonato deseados. Si se ajustan temperaturas por debajo de 60°C, la reacción se puede detener. A temperaturas por encima de 150°C aumenta la cantidad de productos secundarios indeseables.

En una forma especialmente preferente de ejecución de la invención se varía la temperatura de reacción y la presión total de reactor durante la reacción.

5 Después de haber secado e inertizado  $S_R$  junto con el catalizador de cianuro multimetálico, desde vacío o con una presión previa ajustada, preferentemente desde vacío, se pueden dosificar uno o varios óxidos de alquileo, dióxido de carbono y  $S_K$ . La adición de dióxido de carbono se puede efectuar antes, después, o simultáneamente con la adición de óxido de alquileo y  $S_K$ . En este caso se puede añadir una cantidad de dióxido de carbono calculada, un exceso de cantidad de dióxido de carbono calculada, o una cantidad tal de dióxido de carbono, que se ajusta una presión de reactor determinada. La dosificación de dióxido de carbono se efectúa preferentemente tras el inicio de dosificación de uno o varios óxidos de alquileo y  $S_K$ .

10 En una forma especial de ejecución de la invención se añade en primer lugar una parte de la cantidad total de uno o varios óxidos de alquileo a  $S_R$  y al catalizador para activar el sistema. Sólo después se alimenta a la mezcla de reacción dióxido de carbono y  $S_K$ . La cantidad parcial de óxidos de alquileo se puede situar entre un 0,1 - 20 %, preferentemente 0,5 - 10 %, y de modo especialmente preferente 1 - 5 %, referido a la cantidad total de óxidos de alquileo a dosificar.

15 En otra forma especial y preferente de ejecución de la invención se añade una parte de la cantidad total de uno o varios óxidos de alquileo a  $S_R$  y al catalizador para activar el sistema. La cantidad total se puede situar entre un 0,1 - 20 %, preferentemente un 0,5 - 10 %, y de modo especialmente preferente un 1 - 5 %, referido a la cantidad total de óxidos de alquileo a dosificar. Después se efectúa en primer lugar la dosificación continua de una cantidad parcial de  $S_K$ , situándose la cantidad parcial entre un 0,1 - 20 %, preferentemente un 0,5 - 10 %, y de modo  
20 especialmente preferente un 1 - 5 %, referido a la cantidad total de  $S_K$  a dosificar. Preferentemente, durante la dosificación de la cantidad parcial de  $S_K$  no se detiene la dosificación de uno o varios óxidos de alquileo. Sólo tras la dosificación de la cantidad parcial de  $S_K$  se añade dióxido de carbono a la mezcla de reacción.

Si se emplea más de un óxido de alquileo para la síntesis de polioles de polietercarbonato, los óxidos de alquileo se pueden dosificar por separado o como mezclas. Para el especialista es comprensible que para la síntesis de  
25 estructuras tipo bloque son necesarias dosificaciones separadas. Estructuras estadísticas se pueden realizar mediante dosificaciones separadas de óxidos de alquileo aislados, o mediante dosificación de mezclas de óxidos de alquileo. Además se puede influir sobre combinaciones de diferentes tipos de estructura en un poliol de polietercarbonato mediante el tipo, como dosificación separada o como dosificación de mezclas, y secuencia temporal de dosificaciones. Además, en la síntesis de polioles de polietercarbonato es posible controlar la  
30 incorporación de dióxido de carbono según cuando y a que presión de reactor está presente dióxido de carbono en el sistema. Por ejemplo es posible detener temporalmente durante una reacción todas las dosificaciones que hacen reaccionar cantidades de óxidos de alquileo y dióxido de carbono que se encuentran en el reactor, o eliminar las mismas por medio de aplicación de vacío, y después continuar sólo con uno, varios óxidos de alquileo, o mezclas de varios óxidos de alquileo, sin alimentar dióxido de carbono adicional. Preferentemente, toda la cantidad parcial  
35 de  $S_K$  se ha dosificado ya, una o varias dosificaciones de uno o varios óxidos de alquileo se han detenido previamente, y las cantidades de óxido de alquileo libre que se encuentran en el reactor son < 0,5 %, antes de eliminar dióxido de carbono y restos de óxido(s) de alquileo por medio de aplicación de vacío.

A modo de ejemplo, se puede emplear como  $S_R$  un óxido de polipropileno con  $M_n = 600$  g/mol, que se hace reaccionar en primer lugar con óxido de propileno y dióxido de carbono bajo catálisis. Tras una determinada cantidad  
40 de óxido de propileno, dióxido de carbono y la cantidad total de monopropilenglicol a dosificar ( $S_K$ ), se detiene la alimentación de dióxido de carbono y de óxido de propileno, se controla el sistema respecto a la cantidad libre de óxido de propileno, y en el caso de < 0,5 % de óxido de propileno libre se evacua brevemente, y a continuación se añade con dosificación más óxido de propileno. Por consiguiente, se obtiene un poliol de polietercarbonato que contiene en la parte media de la molécula un bloque de óxido de polipropileno puro, a continuación, a ambos lados  
45 de la molécula, contiene respectivamente una cadena constituida por unidades óxido de propileno y carbonato distribuidas estadísticamente, y presenta como bloques terminales de nuevo unidades óxido de propileno puras.

En una forma preferente de ejecución de la invención, los polioles de polietercarbonato tienen en los extremos de cadenas un bloque constituido por una media de al menos dos, preferentemente constituido por una media de tres,  
50 preferentemente por una media de más de tres unidades óxido de alquileo. Sorprendentemente, en esta forma de ejecución se detiene en gran medida la formación de productos secundarios de la reacción de dióxido de carbono y óxido(s) de alquileo. Los bloques en extremos de cadenas están constituidos en especial por unidades óxido de propileno.

Preferentemente se seca  $S_R$  junto con el catalizador, se inertiza, y después se evacua el reactor. Después se dosifica una cantidad parcial de uno o varios óxidos de alquileo para la activación del sistema. La cantidad parcial  
55 se puede situar entre un 0,1 - 20 %, preferentemente un 0,5 - 10 %, y de modo especialmente preferente un 1 - 5 %, referido a la cantidad total de óxidos de alquileo a dosificar. La cantidad parcial dosificada para la activación puede estar constituida sólo por un óxido de alquileo, por varios óxidos de alquileo dosificados por separado, o por una mezcla de al menos dos óxidos de alquileo. La cantidad parcial está constituida preferentemente por un óxido de

alquileno o por una mezcla de al menos dos óxidos de alquileno, de modo especialmente preferente por un óxido de alquileno, y en especial por óxido de propileno. La activación del sistema se puede observar en una reacción exotérmica y/o en un descenso de presión en el reactor. En principio es posible, ya en la activación del catalizador, dosificar uno o varios óxidos de alquileno y dióxido de carbono. No obstante, para la activación del catalizador se emplea óxido de alquileno puro, en especial óxido de propileno, ya que dióxido de carbono, como es sabido, reduce la reactividad del catalizador de DMC, y óxido de propileno es más activo frente a catalizador de DCM en comparación con otros óxidos de alquileno.

Tras la activación del catalizador se efectúa preferentemente en primer lugar la dosificación continua de una cantidad parcial de  $S_K$ , situándose la cantidad parcial entre un 0,1 - 20, preferentemente un 0,5 - 10 %, y de modo especialmente preferente un 1 - 5 %, referido a la cantidad total de  $S_K$  a dosificar. Preferentemente, durante la dosificación de la cantidad parcial de  $S_K$  no se detiene la dosificación de uno o varios óxidos de alquileno.

Sólo tras la dosificación de la cantidad parcial de  $S_K$  se alimenta dióxido de carbono a la mezcla de reacción. En este caso no se detienen preferentemente las dosificaciones de  $S_K$  y uno o varios óxidos de alquileno. En este caso, la cantidad de dióxido de carbono a emplear en total se puede añadir de una vez, o regulada a través de una cantidad de flujo ajustada. En otra forma de ejecución, el dióxido de carbono se dosifica a través de una válvula de regulación con una presión ajustada. Si la presión del reactor desciende por debajo de una presión de regulación ajustada, se dosifica dióxido de carbono hasta que se alcanza de nuevo la presión de regulación. La cantidad de dióxido de carbono empleada en total es preferentemente mayor que la cantidad calculada a través de la velocidad de incorporación deseada de dióxido de carbono en el poliol de polietercarbonato. Preferentemente se dosifica dióxido de carbono a través de una cantidad de flujo ajustada, o una presión ajustada, de modo especialmente preferente a través de una presión ajustada. Para el especialista es comprensible que, dependiendo del volumen de reactor, de la altura de carga del reactor, de las propiedades de la fase líquida, de la composición de la fase gaseosa y otros parámetros, a una presión ajustada previamente y a una temperatura ajustada resulta una cantidad determinada de dióxido de carbono en el reactor. No obstante, esto significa que durante la reacción las cantidades disponibles de dióxido de carbono a presión constante y a temperatura constante son diferentes, ya que los demás parámetros se modifican durante la reacción.

Para el procedimiento preferente, como se ha descrito, se ha mostrado que se pueden generar polioles de polietercarbonato deseados a 60-150°C, preferentemente a 70-140°C, de modo especialmente preferente a 80-130°C, y presiones de 0 - 20 bar, preferentemente 1 - 15 bar, y de modo especialmente preferente 3 - 10 bar. En este caso, tanto la temperatura, como también la presión, pueden permanecer constantes en los límites indicados o variar durante la reacción. Se pueden realizar perfiles de temperatura y/o presión, reduciéndose o aumentándose gradual o continuamente temperatura y/o presión durante la reacción. Del mismo modo, durante la reacción se pueden variar una o varias dosificaciones de uno o varios óxido(s) de alquileno y dióxido de carbono, conectándose, desconectándose dosificaciones, o aumentándose o reduciéndose velocidades de dosificación.

Esto es especialmente importante al descubrirse sorprendentemente que los polioles de polietercarbonato obtenidos conforme al procedimiento según la invención se pueden sintetizar con un contenido especialmente reducido en productos secundarios vigilándose el contenido de óxidos de alquileno libres durante la reacción. Como intervalos de concentración de óxidos de alquileno libres convenientes, referidos a la masa de fase líquida, se han mostrado un 0 - 40 % en peso, especialmente un 0 - 25 % en peso, en especial un 0 - 15 % en peso, y muy especialmente un 0 - 10 % en peso. Esto significa que en la síntesis se debe procurar que no se sobrepasen los límites superiores de óxidos de alquileno libres indicados. Sorprendentemente se ha mostrado que concentraciones de óxido de alquileno libre demasiado elevadas generan fracciones superiores de productos secundarios indeseables. Durante el tiempo de dosificación, esto puede significar que se reduzcan o se supriman temporalmente alimentaciones de uno o varios óxidos de alquileno, o que la temperatura del reactor se deba aumentar para evitar una acumulación adicional de óxido(s) de alquileno.

La regulación de la dosificación de dióxido de carbono durante la reacción provoca que la reacción se controle mejor y que la misma no se detenga. En este caso es válido que una mayor cantidad de dióxido de carbono provoca una presión más elevada y una reacción más lenta, una cantidad de dióxido de carbono más reducida provoca una presión más reducida y una reacción más rápida.

Es comprensible que la dosificación de  $S_K$  se puede variar igualmente conectándose, desconectándose la(s) dosificación(es), o aumentándose o reduciéndose la(s) velocidad(es) de dosificación.

Por lo demás es evidente que en procesos discontinuos y semi-discontinuos la(s) dosificación(es) de la cantidad total de  $S_K$  se debe(n) efectuar antes del final de la(s) dosificación(es) de uno o varios óxidos de alquileno, ya que, en caso contrario, permanecen en el producto cantidades de  $S_K$  que no han reaccionado, que se deben separar. La cantidad total de  $S_K$  se debe dosificar en el reactor antes de que se haya dosificado preferentemente un 99 %, y de modo especialmente preferente un 95 % de la cantidad total de uno o varios óxidos de alquileno.

Tras la obtención de polioles de polietercarbonato conforme al procedimiento según la invención se elabora como habitualmente. A esto corresponde una destilación para la eliminación de monómeros no transformados y productos secundarios volátiles o, en tanto sea necesaria, una filtración. Es posible dejar el catalizador en el producto final. Para aplicaciones aisladas, también puede ser necesario eliminar éstas, a modo de ejemplo mediante filtración. Al producto final se añaden habitualmente antioxidantes.

Ya que con el procedimiento según la invención es posible dosificar continuamente sustancias iniciadoras, y con ello realizar altas velocidades de incorporación de dióxido de carbono en polioles de polietercarbonato, y reducir simultáneamente la formación de productos secundarios, el procedimiento se puede aplicar también a la obtención continua de polioles de polietercarbonato.

Por lo tanto, en otra forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención se efectúa una obtención continua de polioles de polietercarbonato. En este caso, en un primer paso se disponen el catalizador de DMC y una o varias sustancias iniciadoras en el reactor, presentando preferentemente las sustancias iniciadoras empleadas al menos un peso molecular de  $M_n = 200$  g/mol, y de modo especialmente preferente al menos un peso molecular de  $M_n = 300$  g/mol, y una funcionalidad de al menos 1. De modo muy especialmente preferente, en el caso de las sustancias iniciadoras se trata de polioles de polietercarbonato obtenidos en un proceso separado, que corresponden al producto.

Después se activa la mezcla de catalizador de DMC y una o varias sustancias iniciadoras con uno o varios óxidos de alquileo, preferentemente óxido de propileno. Tras la activación se dosifican continuamente uno o varios óxido(s) de alquileo, dióxido de carbono y sustancias iniciadoras. En el caso de las sustancias iniciadoras se trata preferentemente de compuestos de bajo peso molecular con una funcionalidad de al menos 1 y peso molecular  $M_n < 300$  g/mol, pero en principio también son posibles sustancias iniciadoras con peso molecular  $M_n > 300$  g/mol. Para realizar un procedimiento continuo, el producto final se extrae continuamente del reactor. Ya que junto con el producto final se extrae también catalizador de DMC del reactor, éste se debe alimentar de nuevo al reactor en la cantidad necesaria.

Tal procedimiento se describe, a modo de ejemplo, en la WO 98/03571 para la obtención de polieterpolioles por medio de catalizadores de DMC.

Como sustancias iniciadoras apropiadas para el procedimiento según la invención se pueden emplear todos los compuestos con átomos de H activos para la alcoxilación. Grupos activos con átomos de H activos para la alcoxilación son OH, NH, SH y  $\text{CO}_2\text{H}$ , son preferentes OH y NH, en especial OH.

Para las sustancias iniciadoras  $S_R$  se emplean preferentemente compuestos de peso molecular elevado, con un peso molecular de al menos  $M_n = 200$  g/l, y de modo especialmente preferente  $M_n = 300$  g/l, y una funcionalidad de al menos 1. Para las sustancias iniciadoras  $S_K$  se emplean preferentemente compuestos de peso molecular elevado, con un peso molecular de menos de  $M_n = 300$  g/l, y de modo especialmente preferente de menos de  $M_n = 200$  g/l, y una funcionalidad de al menos 1. Por lo demás,  $S_K$  y  $S_R$  son preferentemente diferentes, de modo especialmente preferente  $S_K$  y  $S_R$  son diferentes, pero presentan la misma funcionalidad, y de modo muy especialmente preferente  $S_K$  y  $S_R$  son diferentes, presentan la misma funcionalidad, y  $S_R$  se obtiene mediante alcoxilación de  $S_K$ .

Como sustancias iniciadoras apropiadas se pueden emplear agua, alcoholes mono- y polivalentes, aminas mono- y polivalentes, tioles mono- y polivalentes, aminoalcoholes mono- y polivalentes, tioalcoholes mono- y polivalentes, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, polioles de policarbonato, polietileniminas, poliglicerinas hiperramificadas, polioles de policarbonato hiperramificados, poliesterpolioles hiperramificados, polioles de poliuretano hiperramificados, PolyTHF®, polieteraminas (Jeffamine® de la firma Huntsman Int. LLC, Polyetheramine® D230, D400, D200, T403, T5000 de la firma BASF AG), politetrahidrofuranamidas (Polytetrahydrofuranamin® 1700 de la firma BASF AG), polietertioles y poliacrilatoles. En una forma de ejecución preferente se pueden emplear como sustancias iniciadoras aceite de ricino, el mono- o diglicérido de ácido ricinoleico, o monoglicéridos de ácidos grasos. Por lo demás se pueden emplear mono-, di-, triglicéridos de ácidos grasos modificados químicamente, o ésteres de ácidos grasos de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, en los que se introdujeron químicamente en media al menos 2 grupos OH por molécula. Las modificaciones químicas para la introducción de grupos OH en grasas, aceites, y sus derivados, son conocidas por el especialista. A modo de ejemplo para modificaciones químicas para la introducción de grupos OH en mono-, di-, triglicéridos o ésteres de ácido graso de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, cítense la apertura de anillo de derivados de grasas y aceites epoxidados, como se describen, a modo de ejemplo, en la DE 2711002, o la hidroformilación en derivados de grasas y aceites, como se describen en la WO 2004096882 o la WO 2004096883, u otras modificaciones, como se describen en la WO 2004020497, la US 2003143910 o la US 2003191274. A tal efecto menciónense a modo de ejemplo productos comerciales, como Lupranol Balance® (firma BASF AG), tipos de Merginol® (firma Hobum Oleochemicals GmbH), tipos de Sovermol® (firma Cognis Deutschland GmbH & Co. KG), tipos de Soyol™ (firma USSC Co.) y tipos de BIOH™ (firma Cargill Inc.). Como sustancias iniciadoras se emplean todos los compuestos citados, como sustancias aisladas, o bien como mezclas de al menos 2 de los citados compuestos.

Alcoholes mono- y polivalentes apropiados como sustancias iniciadoras son, a modo de ejemplo: alcoholes monovalentes, como metanol, etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, monoalcoholes con 3 a 20 átomos de carbono generalmente lineales o ramificados, alcoholes divalentes, como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dioles con 3 a 20 átomos de carbono generalmente lineales o ramificados; alcoholes trivalentes: trimetilolpropano, glicerina, aceite de ricino; alcoholes tetravalentes: pentaeritrita; polialcoholes: sorbita, hexita, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas y aceites hidroxifuncionalizados. Como sustancias iniciadoras para la obtención de polioles de polietercarbonato según la invención entran en consideración en especial alcoholes con funcionalidades de 1 - 8, como sustancia aislada, o bien como mezcla de al menos 2 de los citados alcoholes. Preferentemente se emplean alcoholes di- y/o trifuncionales como sustancias iniciadoras.

Aminas mono- o polivalentes apropiadas como sustancias iniciadoras son, a modo de ejemplo: amoniaco, metilamina, etilamina, propilamina, iso-propilamina, dimetilamina, dietilamina, morfolina, piperazina, mono- y diaminas con 3 a 18 átomos de carbono generalmente de cadena lineal o ramificadas, etilendiamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, propilendiamina, polietileniminas con  $M_w = 300$  a  $5000$  g/mol, isómeros de toluoldiamina, polieteraminas o isómeros de diaminodifenilmetano. Son preferentes etilendiamina e isómeros de toluoldiamina.

Las sustancias iniciadoras se pueden seleccionar también a partir de la clase de sustancias de polieterpolioles, en especial aquellas con un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de  $106$  a  $10000$  g/mol. Como polieterpolioles se emplean al menos polieterpolioles 1-funcionales, preferentemente 1- a 8-funcionales, de modo especialmente preferente 1- a 3-funcionales. En este caso se puede tratar de copolímeros estadísticos, copolímeros en gradiente, copolímeros alternantes o en bloques constituidos por óxido de etileno y óxido de propileno. Polieterpolioles apropiados, constituidos por unidades óxido de propileno y/u óxido de etileno recurrentes, son, a modo de ejemplo, las marcas Lupranol® de BASF AG. Otros óxidos de homo-polietileno apropiados son, a modo de ejemplo, las marcas Pluriol® E o AE, o marcas Lutensol® de BASF AG, óxidos de homo-polipropileno apropiados son, a modo de ejemplo, las marcas Pluriol® P de BASF AG, copolímeros mixtos apropiados de óxido de etileno y óxido de propileno son, a modo de ejemplo, las marcas Pluronic® PE o Pluriol® RPE de BASF AG.

Las sustancias iniciadoras se pueden seleccionar también a partir de la clase de sustancias de poliesterpolioles, en especial aquellas con un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de  $200$  a  $10000$  g/mol. Como poliesterpolioles se emplean aquellos al menos difuncionales. Poliesterpolioles están constituidos preferentemente por unidades ácido y alcohol alternantes. Como componentes ácidos se emplean preferentemente ácido succínico, ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, ácido ftálico, o mezclas de los citados ácidos y/o anhídridos. Como componentes alcohólicos se emplean glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, o mezclas de los citados alcoholes. Si se emplean como componente alcohólico poliesterpolioles divalentes o polivalentes, se obtienen poliestereterpolioles que pueden servir igualmente como sustancia iniciadora para la obtención de polioles de polietercarbonato. Preferentemente se emplean poliesterpolioles con  $M_n = 150$  a  $2000$  g/mol para la obtención de poliestereterpolioles.

Por lo demás, como sustancias iniciadoras se pueden emplear dioles de policarbonato, en especial aquellos con un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de  $150$  a  $10000$  g/mol, que se obtienen, a modo de ejemplo, mediante reacción de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo, y alcoholes difuncionales, o poliesterpolioles o polieterpolioles. Se encuentran ejemplos de policarbonatos, a modo de ejemplo, en la solicitud EP 1359177. A modo de ejemplo, se pueden emplear como dioles de policarbonato los tipos de Desmophen® C de la firma Bayer AG.

En otra forma de ejecución de la invención se pueden emplear polioles de polietercarbonato como sustancias iniciadoras. En especial se emplean polioles de polietercarbonato conforme al procedimiento según la invención. De modo especialmente preferente, en procesos continuos para la obtención de polioles de polietercarbonato se emplean polioles de polietercarbonato correspondientes al producto en peso molecular y funcionalidad. Estos polioles de polietercarbonato empleados como sustancias iniciadoras  $S_K$  y/o  $S_R$ , preferentemente  $S_R$ , se obtienen previamente en un paso de reacción separado.

En otra forma de ejecución se emplean compuestos mono- y polihidroxílicos insaturados como sustancias iniciadoras, como por ejemplo alcohol vinílico, alcohol alílico, alcohol propargílico, alcoholes de viniléter, alcoholes de aliléter, monohidroxiacrilatos y variantes alcoxiladas de los citados compuestos mono- y polihidroxílicos insaturados. A modo de ejemplo, en este caso cítense los siguientes compuestos: alcohol vinílico, alcohol alílico, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, 2-buten-1,4-diol, 4-hidroxibutylviniléter.

Como sustancias iniciadoras H-funcionales se emplean preferentemente agua, metanol, monoalcoholes de n-alquilo con 10 a 20 átomos de carbono, glicol, propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, aceite de ricino, sorbita, polieterpolioles, constituidos por unidades óxido de polialquilenos recurrentes y polioles de polietercarbonato. Son especialmente preferentes agua, glicol, propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol,

5 glicerina, trimetilolpropano, polieterpolioles 1- a 4-funcionales, constituidos por óxido de propileno o por óxido de propileno y óxido de etileno y polioles de polietercarbonato. Los polieterpolioles tienen preferentemente un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 10 a 10000 g/mol, y una funcionalidad de 1 a 4, y en especial un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 106 a 5000 g/mol, y una funcionalidad de 1 a 3. En procesos continuos para la obtención de polioles de polietercarbonato se emplean de modo especialmente preferente polioles de polietercarbonato correspondientes al producto en peso molecular y funcionalidad. Estos polioles de polietercarbonato empleados como sustancias iniciadoras  $S_K$  y/o  $S_R$ , preferentemente  $S_R$ , se obtienen previamente en un paso de reacción separado. Las sustancias iniciadoras preferentes se emplean como sustancia aislada, o bien como mezcla de al menos 2 de las citadas sustancias.

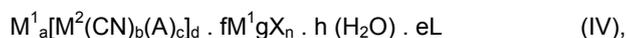
10 Además, para sustancias iniciadoras  $S_R$  es válido que se empleen preferentemente compuestos de peso molecular elevado, con un peso molecular de al menos  $M_n = 200$  g/mol, y de modo especialmente preferente al menos  $M_n = 300$  g/mol, y una funcionalidad de al menos 1. En este caso son preferentes en especial polieterpolioles, aceite de ricino y polioles de polietercarbonato. En especial estos polieterpolioles y polioles de polietercarbonato poseen un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 300 a 10000 g/mol, y una funcionalidad de 1 a 4, y en especial un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 300 a 5000 g/mol, y una funcionalidad de 1 a 3.

15 Para las sustancias iniciadoras  $S_K$  se emplean preferentemente compuestos de bajo peso molecular, con un peso molecular de menos de  $M_n = 300$  g/mol, y de modo especialmente preferente de menos de  $M_n = 200$  g/mol, y una funcionalidad de al menos 1. En este caso se deben citar en especial agua, metanol, monoalcoholes de n-alquilo con 10 a 20 átomos de carbono, glicol, propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, aceite de ricino y sorbita. Son especialmente preferentes agua, glicol, propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano y aceite de ricino.

Por lo demás, de modo preferente,  $S_K$  y  $S_R$  son materialmente diferentes, de modo especialmente preferente,  $S_K$  y  $S_R$  son diferentes, pero presentan la misma funcionalidad, y de modo muy especialmente preferente  $S_K$  y  $S_R$  son diferentes, presentan la misma funcionalidad, y  $S_R$  se obtiene mediante alcoxilación de  $S_K$ .

25 Como óxidos de alquileo se pueden emplear óxidos de alquileo puros, mezclas de óxidos de alquileo, o mezcla de óxidos de corrientes de refinado disponibles técnicamente. Generalmente, para el procedimiento según la invención se emplean óxidos de alquileo con 2-24 átomos de carbono. A modo de ejemplo cítense los siguientes compuestos: óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno. En una forma especial de ejecución de la invención se pueden emplear como óxidos de alquileo grasas y aceites mono- o poliepoxiados como mono-, di- y triglicéridos o ácidos grasos epoxidados, o sus ésteres con 1 a 24 átomos de carbono. En otra forma de ejecución especial se pueden emplear como óxidos de alquileo epiclorhidrina, glicidol o derivados de glicidol, como por ejemplo metilglicidiléter, etilglicidiléter, alilglicidiléter. Para la obtención de polioles de polietercarbonato según la invención se emplean en especial óxido de etileno y/u óxido de propileno, en especial óxido de propileno, como óxidos de alquileo.

40 Los catalizadores de cianuro multimetálico empleados para la obtención de polioles de polietercarbonato tienen preferentemente la fórmula general (IV)



significando

45  $M^1$  un ion metálico seleccionado a partir del grupo que contiene  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,

$M^2$  un ion metálico seleccionado a partir del grupo que contiene  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Ir^{3+}$ ,

y siendo  $M^1$  y  $M^2$  iguales o diferentes,

significando

50 A un anión seleccionado a partir del grupo que contiene halogenuro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato o nitrato,

X un anión seleccionado a partir del grupo que contiene halogenuro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato o nitrato,

L un ligando miscible con agua, seleccionado a partir del grupo que contiene alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, ureas, amidas, nitrilos y sulfuros,

5 y siendo seleccionados

a, b, c, d, g y n de modo que se garantice la electroneutralidad del compuesto, y significando

e el índice de coordinación del ligando,

f un número fraccionario o entero mayor o igual a 0,

h un número fraccionario o entero mayor o igual a 0.

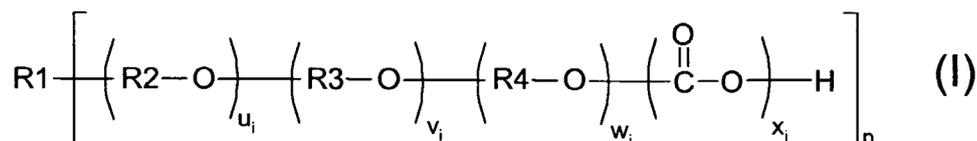
10 La obtención de estos compuestos se efectúa según procedimientos conocidos generalmente, reuniéndose la disolución acuosa de una sal metálica hidrosoluble con la disolución acuosa de un compuesto de hexacianometalato, en especial de una sal o de un ácido, y añadiéndose un ligando hidrosoluble durante o tras la mezcla. Para la obtención del poliol de polietercarbonato según la invención se emplean preferentemente aquellos catalizadores de cianuro multimetálico en los que se empleó como compuesto de hexacianometalato el correspondiente ácido.

15

Los polioles de polietercarbonato obtenidos conforme al procedimiento según la invención tienen, dependiendo de las sustancias iniciadoras empleadas  $S_K$  y  $S_R$ , una funcionalidad de al menos 1, preferentemente de 1 a 8, de modo especialmente preferente de 1 a 4, y en especial de 1 a 3.

20 Para las sustancias iniciadoras  $S_K$  se emplean preferentemente compuestos de bajo peso molecular, con un peso molecular de menos de  $M_n = 300$  g/l, y de modo especialmente preferente de menos de  $M_n = 200$  g/l, y una funcionalidad de al menos 1. Por lo demás,  $S_K$  y  $S_R$  son preferentemente diferentes desde el punto de vista material, de modo especialmente preferente  $S_K$  y  $S_R$  son diferentes, pero presentan la misma funcionalidad, y de modo muy especialmente preferente  $S_K$  y  $S_R$  son diferentes, presentan la misma funcionalidad, y  $S_R$  se obtiene mediante alcoxilación de  $S_K$ .

25 Los polioles de polietercarbonato obtenidos conforme al procedimiento según la invención poseen preferentemente una estructura que se puede describir con la fórmula general (I).



con

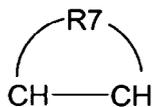
30 R1 resto de sustancia iniciadora sin los átomos de H activos para la alcoxilación, como por ejemplo restos de molécula de agua, alcoholes mono- y polivalentes, aminas mono- y polivalentes, tioles mono- y polivalentes, aminoalcoholes mono- y polivalentes, tialcoholes mono- y polivalentes, polieteroles, poliesteroles, poliestereteroles, dioles de policarbonato, polietileniminas, poliglicerinas hiperramificadas, polioles de policarbonato hiperramificados, poliesteroles hiperramificados, poliuretanolioles hiperramificados, poliTHF®, polieteraminas, politetrahidrofuranaminas, polietertioles, poliacrilatoles, compuestos mono- y

35 polihidroxílicos insaturados, polioles de polietercarbonato. Por lo demás el resto de molécula de aceite de ricino, mono- o diglicéridos de aceite de ricino, mono- o diglicéridos de ácidos grasos, mono-, di-, triglicéridos o ésteres de ácidos grasos de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono con al menos un grupo hidroxilo, cuyo(s) grupo(s) hidroxilo se introdujeron previamente mediante modificación química conocida por el especialista.

40 R2  $CH_2-CH_2$ ,

R3  $CH_2-CH(CH_3)$ ,

R4  $CH_2-CH(R5)$ ,  $CH(R6)-CH(R6)$ ,  $CH_2-C(R6)_2$ ,  $C(R6)_2-C(R6)_2$ ,



CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-R<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-CH-CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-C(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>,

resto de molécula de grasos o aceites mono- o poliepoxiados como mono-, di- y triglicéridos, resto de molécula de ácidos grasos mono- o poliepoxiados o sus ésteres de alquilo con 1 a 24 átomos de carbono,

- 5 R5 resto alquilo con 2 a 24 átomos de carbono, resto alqueno, que puede ser lineal o ramificado,  
 R6 resto alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, resto alqueno, que puede ser lineal o ramificado,  
 R7 resto alquilo con 3 a 6 átomos de carbono, que está dispuesto linealmente,  
 R8 OH, Cl, OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>, O-CH-CH<sub>2</sub>,

10 Para el especialista es sabido que, mediante reacción de óxidos de alquileo, que poseen otro grupo reactivo para la alcoxilación, se pueden ocasionar puntos de ramificación dentro de la cadena de polímero. De este modo, en el caso de empleo de glicidol como óxido de alquileo, el grupo OH del glicidol puede generar otra cadena de polímero, a la que se pueden adicionar unidades óxido de alquileo. Una analogía es válida en el caso de empleo de derivados de grasas y aceites poliepoxiados.

Por lo demás es válido

- 15 u<sub>i</sub>, v<sub>i</sub>, w<sub>i</sub> números enteros de 0 - 400; con al menos uno de los índices u<sub>i</sub>, v<sub>i</sub> o w<sub>i</sub> ≥ 4;  
 x<sub>i</sub> número entero de 1 a 100; siendo válido adicionalmente que en la fórmula general (I) para polioles de polietercarbonato no se presentan enlaces -C(=O)-O-C(=O)-O- (enlace carbonato-carbonato) dentro de las cadenas de polímero, ni enlaces -C(=O)-OH en el extremo de cadena de las cadenas de polímero aisladas.  
 20 n número entero de 1 a 100, preferentemente de 1 a 8, de modo especialmente preferente 1 a 4, en especial 1 a 3.  
 i número entero con i = 1 a n.

Además, para la fórmula general (I) son válidas preferentemente las siguientes relaciones

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = 0,02 \text{ a } 0,25$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{u_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = 0 \text{ a } 0,75$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = 0 \text{ a } 0,98$$

25

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{w_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = 0 \text{ a } 0,4$$

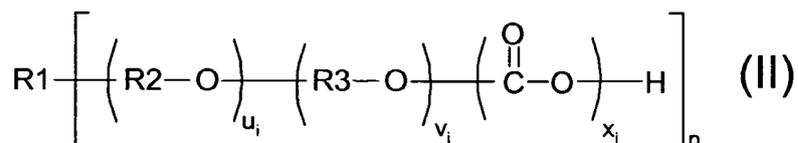
5 El orden de componentes monómeros en las cadenas de polímero aisladas 1 a n es arbitrario, con la limitación de que no se presentan enlaces -C(=O)-O-C(=O)-O- (enlace carbonato-carbonato) dentro de las cadenas de polímero, ni enlaces -C(=O)-OH en el extremo de cadena de cadenas de polímero aisladas. Adicionalmente es válido que las n cadenas de polímero del polirol de polietercarbonato pueden presentar composición independiente entre sí. Además puede ser válido que durante la adición crecen no todas, o crece sólo una de las n cadenas de polímero por medio de alcoxilación.

Debido a la dosificación continua de  $S_K$  y de la alimentación  $S_R$  es comprensible que tras la reacción se presenten simultáneamente diversas estructuras de polioles de polietercarbonato de la fórmula general (I). Esto es válido en especial si  $S_R$  no se obtiene mediante una alcoxilación de  $S_K$ , y adicionalmente presenta diferente funcionalidad.

10 Si en la fórmula general (I) es válido  $u, v, w \neq 0$ , o  $u, v \neq 0$ , y simultáneamente  $w = 0$ , los componentes aislados (R2-O), (R3-O) y (R4-O), o (R2-O) y (R3-O), independientemente de unidades (C(=O)-O), pueden estar enlazados entre sí en forma de bloques, de modo estrictamente alternante, estadístico, o bien en forma de gradientes.

15 En una forma preferente de ejecución de la invención, los polioles de polietercarbonato de la fórmula general (I) tienen en los n extremos de cadenas respectivamente un bloque constituido por una media de al menos dos, preferentemente por una media de tres, preferentemente por una media de más de tres unidades óxido de alquileo. Los bloques en el extremo de cadena están constituidos en especial por unidades óxido de propileno.

Son preferentes polioles de polietercarbonato, constituidos por sustancias iniciadoras, óxido de etileno, óxido de propileno y dióxido de carbono. Estos se pueden describir mediante la fórmula general (II).



20 teniendo R1, R2 y R3 el mismo significado que en la fórmula (I).

Por lo demás es válido

$u_i, v_i$  números enteros de 0 - 400; con al menos  $u_i$  o  $v_i \geq 4$ ;

25  $x_i$  número entero de 1 a 100; siendo válido adicionalmente que en la fórmula general (II) para polioles de polietercarbonato no se presentan enlaces -C(=O)-O-C(=O)-O- (enlace carbonato-carbonato) dentro de las cadenas de polímero, ni enlaces -C(=O)-OH en el extremo de cadena de las cadenas de polímero aisladas;

$n$  número entero de 1 a 100, preferentemente de 1 a 8, de modo especialmente preferente 1 a 4, en especial 1 a 3;

$i$  número entero con  $i = 1$  a  $n$ .

Además, para la fórmula general (II) son válidas preferentemente las siguientes relaciones

30 
$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u_i + v_i + x_i} = 0,02 \text{ a } 0,25$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{u_i}{u_i + v_i + x_i} = 0 \text{ a } 0,75$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{u_i + v_i + x_i} = 0 \text{ a } 0,98$$

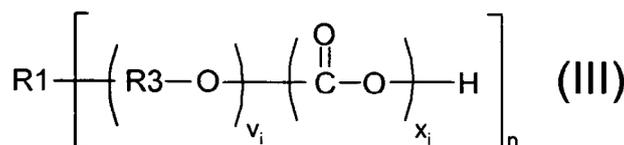
5 El orden de componentes monómeros en las cadenas de polímero aisladas 1 a n es arbitrario, con la limitación de que no se presentan enlaces -C(=O)-O-C(=O)-O- (enlace carbonato-carbonato) dentro de las cadenas de polímero, ni enlaces -C(=O)-OH en el extremo de cadena de cadenas de polímero aisladas. Adicionalmente es válido que las n cadenas de polímero del polirol de polietercarbonato pueden presentar composición independiente entre sí. Además puede ser válido que durante la adición crecen no todas, o crece sólo una de las n cadenas de polímero por medio de alcoxilación.

Debido a la dosificación continua de  $S_K$  y de la alimentación  $S_R$  es comprensible que tras la reacción se presenten simultáneamente diversas estructuras de polioles de polietercarbonato de la fórmula general (II). Esto es válido en especial si  $S_R$  no se obtiene mediante una alcoxilación de  $S_K$ , y adicionalmente presenta diferente funcionalidad.

10 Si en la fórmula general (II) es válido  $u_i, v_i \neq 0$ , los componentes aislados (R2-O) y (R3-O), independientemente de unidades (C(=O)-O), pueden estar enlazados entre sí en forma de bloques, de modo estrictamente alternante, estadístico, o bien en forma de gradientes.

15 En una forma preferente de ejecución de la invención, los polioles de polietercarbonato de la fórmula general (II) tienen en los n extremos de cadenas respectivamente un bloque constituido por una media de al menos dos, preferentemente por una media de tres, preferentemente por una media de más de tres unidades óxido de alquileo. Los bloques en el extremo de cadena están constituidos en especial por unidades óxido de propileno.

Son preferentes polioles de polietercarbonato, constituidos por sustancias iniciadoras, óxido de propileno y dióxido de carbono. Estos se pueden describir mediante la fórmula general (III).



20 teniendo R1 y R3 el mismo significado que en la fórmula (I).

Por lo demás es válido

$v_i$  número entero de 0 - 400;

25  $x_i$  número entero de 1 a 100; siendo válido adicionalmente que en la fórmula general (III) para polioles de polietercarbonato no se presentan enlaces -C(=O)-O-C(=O)-O- (enlace carbonato-carbonato) dentro de las cadenas de polímero, ni enlaces -C(=O)-OH en el extremo de cadena de las cadenas de polímero aisladas;

$n$  número entero de 1 a 100, preferentemente de 1 a 8, de modo especialmente preferente 1 a 4, en especial 1 a 3;

$i$  número entero con  $i = 1$  a  $n$ .

Además, para la fórmula general (III) son válidas preferentemente las siguientes relaciones

30 
$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{v_i + x_i} = 0,02 \text{ a } 0,25$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{v_i + x_i} = 0,75 \text{ a } 0,98$$

35 El orden de componentes monómeros en las cadenas de polímero aisladas 1 a n es arbitrario, con la limitación de que no se presentan enlaces -C(=O)-O-C(=O)-O- (enlace carbonato-carbonato) dentro de las cadenas de polímero, ni enlaces -C(=O)-OH en el extremo de cadena de cadenas de polímero aisladas. Adicionalmente es válido que las n cadenas de polímero del polirol de polietercarbonato pueden presentar composición independiente entre sí. Además puede ser válido que durante la adición crecen no todas, o crece sólo una de las n cadenas de polímero por medio de alcoxilación.

Debido a la dosificación continua de  $S_K$  y de la alimentación  $S_R$  es comprensible que tras la reacción se presenten simultáneamente diversas estructuras de polioles de polietercarbonato de la fórmula general (II). Esto es válido en especial si  $S_R$  no se obtiene mediante una alcoxilación de  $S_K$ , y adicionalmente presenta diferente funcionalidad.

5 Mediante el procedimiento según la invención es posible sorprendentemente suprimir la formación de productos secundarios de reacción de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono, y minimizar de este modo las pérdidas de educto. El procedimiento es sencillo y realizable en reactores habituales para la obtención de polioles de poliéter.

10 Los polioles de polietercarbonato obtenidos conforme al procedimiento según la invención presentan un contenido reducido en productos secundarios, y se pueden elaborar sin problemas, en especial mediante reacción con poliisocianatos para dar poliuretanos, en especial espumas blandas de poliuretano. Es comprensible que para aplicaciones de poliuretano son necesarias funcionalidades de polioles de polietercarbonato de al menos 2. Por lo demás, se pueden emplear polioles de polietercarbonato en las aplicaciones de polioles basados en óxido de alquileo conocidas por el especialista, como formulaciones de agentes de lavado y limpieza, líquidos de perforación, aditivos para combustibles, agentes tensioactivos iónicos y no iónicos, agentes lubricantes, productos químicos de proceso para la obtención de papel o materiales textiles, o formulaciones cosméticas. Para el  
15 especialista es conocido que, dependiendo del respectivo campo de aplicación, los polioles de polietercarbonato a emplear deben cumplir propiedades materiales necesarias, como pesos moleculares, viscosidades, polidispersividades y funcionalidades.

La invención se explicará más detalladamente en los siguientes ejemplos.

20 ATR-FTIR (ATR = Attenuated Total Reflection) para la medida IR on line:

hoja modificada.

25 Durante la reacción se detectan los contenidos de óxido de propileno libre ( $828\text{ cm}^{-1}$ ), el contenido en carbonato en el poliol de polietercarbonato ( $1745\text{ cm}^{-1}$ ), y el contenido en carbonato en el carbonato de propileno ( $1814\text{ cm}^{-1}$ ). Las integrales de superficie de absorciones con números de onda indicados sirven para la determinación de los contenidos en masa de las correspondientes especies. Previamente se efectuó un calibrado de la sonda ATR-FTIR únicamente respecto a óxido de propileno. Por lo tanto, el contenido en carbonato en el poliol de polietercarbonato se determina por medio de  $^{13}\text{C-NMR}$ , y el contenido en carbonato de propileno se determina por medio de GC.

Análítica por  $^{13}\text{C-NMR}$  cuantitativa:

30 para la determinación exacta de los contenidos en carbonato de los polioles de polietercarbonato sirvió la  $^{13}\text{C-NMR}$  cuantitativa. Como base para la valoración sirven las señales de carbonato en el intervalo 150-160 ppm. La valoración proporcionó la suma de contenidos en carbonato de poliol de polietercarbonato y carbonato de propileno del producto aislado.

35 Con una medida por GC adicional se determinaron los contenidos en carbonato de propileno. El contenido en carbonato de los polioles de polietercarbonato se determinaron por medio de diferencia de datos de  $^{13}\text{C-NMR}$  y datos de GC.

En el caso de contenidos en carbonato de polioles de polietercarbonato determinados por medio de datos de  $^{13}\text{C-NMR}$  y GC se trata de contenidos en carbonato referidos a la molécula total. Contenidos en carbonato referidos a la parte de la molécula sintetizada por medio de reacción se transformaron con ayuda de los índices de hidroxilo de las sustancias iniciadoras  $S_R$  y  $S_K$ , así como los de polioles de polietercarbonato aislados.

40 La funcionalidad de sustancias iniciadoras o polioles de polietercarbonato se abrevian en los ejemplos con F.

Como viscosidades se indican viscosidades dinámicas que se determinaron con un viscosímetro Rheolab a  $25^\circ\text{C}$ .

Se determinaron contenidos en agua por medio del método de Karl Fischer.

Se determinaron índices de hidroxilo por medio de titración.

45 Los pesos moleculares  $M_n$  y las polidispersividades  $P_D$  se determinaron por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) en un patrón de poliestireno con THF como agente eluyente.

**Ejemplo 1:** obtención de un polioliol de polietercarbonato con monopropilenglicol como  $S_K$  y óxido de polipropileno ( $M_n \sim 460$  g/mol; índice de hidroxilo = 242 mg de KOH/g,  $F = 2$ ) como  $S_R$ ;  $F = 2$  y bloque terminal de óxido de polipropileno

5 En un reactor tubular de 20 l se secaron 1950 g de un óxido de polipropileno ( $M_n \sim 460$  g/mol; índice de hidroxilo = 242 mg de KOH/g,  $F = 2$ ) como  $S_R$  y 52,5 g de una suspensión de catalizador de DMC al 5,25 % en el mismo óxido de polipropileno a 130°C durante 1 h bajo vacío (10 mbar). El contenido en agua se determinó con un 0,008 % en peso.

10 Después se redujo la temperatura de la mezcla de reacción a 110°C. Para la activación del catalizador se dosificaron 200 g de óxido de propileno con 0,5 kg/h. La activación del catalizador se observó por medio de la reacción exotérmica. La dosificación de óxido de propileno se continuó con 0,5 kg/h. Simultáneamente se aumentó la presión de reactor a 3 bar por medio de dosificación de dióxido de carbono. Por medio de ATR-FTIR se observó la cantidad en óxido de propileno libre en la fase líquida. Esta no sobrepasó un 4 % en peso durante la dosificación de dióxido de carbono y óxido de propileno. Después de estabilizarse la reacción se inició la dosificación de monopropilenglicol con 12 g/h, y se observó de nuevo la cantidad de óxido de propileno libre (máximo 5 % en peso). Tras estabilización de la reacción se aumentó la presión del reactor a 8 bar por medio de dosificación de dióxido de carbono (aproximadamente cada 20 min en 1 bar). Simultáneamente se aumentó la velocidad de dosificación de óxido de propileno gradualmente a 72 g/h (aproximadamente cada 40 minutos en 12 g/h). En este caso, las dosificaciones se regularon de modo que, con un contenido en óxido de propileno libre en la mezcla de reacción de un 8 % en peso, se detuvieron las dosificaciones de óxido de propileno y de monopropilenglicol, y se incorporaron de nuevo cuando el contenido en óxido de propileno libre era menor que un 3 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción. Tras la dosificación de 288 g de monopropilenglicol se detuvo esta dosificación, las dosificaciones de óxido de propileno y dióxido de carbono continuaron hasta una cantidad de 13,9 kg de óxido de propileno. A continuación se detuvieron las dosificaciones de óxido de propileno y dióxido de carbono. Con la reacción completa de monómeros descendió la presión en el reactor. Después de que el contenido en óxido de propileno libre había descendido a menos de un 0,5 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción, el reactor se descomprimió y se evacuó brevemente. Después se inició la dosificación de óxido de propileno con 1 kg/h, y se dosificó la cantidad restante de 250 g. Tras la adición de óxido de propileno se detuvo la dosificación, y se descomprimió el reactor. El tiempo de reacción total ascendía aproximadamente a 7 h. Se extrajo una muestra para el análisis del producto crudo. A continuación se rectificó el producto 3 h a 150°C bajo vacío, se descargó el producto y se estabilizó con 200 ppm de Irgastab® 1076. La cantidad total de dióxido de carbono dosificado ascendía a 2250 g. La proporción molar  $S_R$  respecto a  $S_K$  ascendía a 1,26.

Producto crudo:

Masa: 18370 g

Carbonato de propileno por medio de GC: 3,9 %

35 Producto aislado:

Masa: 17650 g

Carbonato de propileno por medio de GC: < 200 ppm

Índice de hidroxilo: 51,6 mg de KOH/g

Viscosidad (25°C): 1412 mPa\*s

40 GPC:  $M_n = 1781$  g/mol;  $P_D = 1,17$

Contenido en carbonato del polioliol de polietercarbonato aislado:

a) referido a la molécula total: 8,8 % en peso,

b) referido a la parte polimerizada sin sustancias iniciadoras: 10,3 % en peso.

45 **Ejemplo comparativo 1 respecto al ejemplo 1:** obtención de un polioliol de polietercarbonato con óxido de polipropileno ( $M_n \sim 460$  g/mol; índice de hidroxilo = 242 mg de KOH/g,  $F = 2$ ) como  $S_R$ ; sin alimentación de  $S_K$ ;  $F = 2$  y bloque terminal de óxido de polipropileno

En un reactor tubular de 20 l se secaron 3755 g de un óxido de polipropileno ( $M_n \sim 460$  g/mol; índice de hidroxilo = 242 mg de KOH/g,  $F = 2$ ) como  $S_R$  y 48 g de una suspensión de catalizador de DMC al 5,25 % en el mismo óxido de polipropileno a 130°C durante 1 h bajo vacío (10 mbar). El contenido en agua se determinó con un 0,005 % en peso.

5 Después se redujo la temperatura de la mezcla de reacción a 110°C. Para la activación del catalizador se dosificaron 200 g de óxido de propileno con 0,5 kg/h. La activación del catalizador se observó por medio de la reacción exotérmica. La dosificación de óxido de propileno se continuó con 0,5 kg/h. Simultáneamente se aumentó la presión de reactor a 3 bar por medio de dosificación de dióxido de carbono. Por medio de ATR-FTIR se observó la cantidad en óxido de propileno libre en la fase líquida. Esta no sobrepasó un 5 % en peso durante la dosificación de dióxido de carbono y óxido de propileno. Tras estabilización de la reacción se aumentó la presión del reactor a 8 bar por medio de dosificación de dióxido de carbono (aproximadamente cada 20 min en 1 bar). Simultáneamente se aumentó la velocidad de dosificación de óxido de propileno gradualmente a 3 kg/h (aproximadamente cada 40 minutos en 0,5 kg/h). En este caso, las dosificaciones se regularon de modo que, con un contenido en óxido de propileno libre en la mezcla de reacción de un 8 % en peso, se detuvieron las dosificaciones de óxido de propileno, y se incorporaron de nuevo cuando el contenido en óxido de propileno libre era menor que un 3 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción. Tras dosificación de 11,0 kg de óxido de propileno se detuvieron las dosificaciones de óxido de propileno y dióxido de carbono. Con la reacción completa de monómeros descendió la presión en el reactor. Después de que el contenido en óxido de propileno libre había descendido a menos de un 0,5 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción, el reactor se descomprimió y se evacuó brevemente. Después se inició la dosificación de óxido de propileno con 1 kg/h, y se dosificó la cantidad restante de 370 g. Tras la adición de óxido de propileno se detuvo la dosificación, y se descomprimió el reactor. El tiempo de reacción total ascendía aproximadamente a 7 h. Se extrajo una muestra para el análisis del producto crudo. A continuación se rectificó el producto 3 h a 150°C bajo vacío, se descargó el producto y se estabilizó con 200 ppm de Irgastab® 1076. La cantidad total de dióxido de carbono dosificado ascendía a 1900 g.

Producto crudo:

25 Masa: 16700 g

Carbonato de propileno por medio de GC: 4,9 %

Producto aislado:

Masa: 14930 g

Carbonato de propileno por medio de GC: 350 ppm

30 Índice de hidroxilo: 57,9 mg de KOH/g

Viscosidad (25°C): 1043 mPa\*s

GPC:  $M_n = 2022$  g/mol;  $P_D = 1,34$

Contenido en carbonato del polioliol de polietercarbonato aislado:

a) referido a la molécula total: 7,8 % en peso,

35 b) referido a la parte polimerizada sin sustancias iniciadoras: 10,3 % en peso.

**Ejemplo 2:** obtención de un polioliol de polietercarbonato con una mezcla de glicerina y dietilenglicol (proporción molar 3 : 1) como  $S_K$  y un óxido de polipropileno basado en glicerina-dietilenglicol (proporción molar 3 : 1) ( $M_n \sim 1130$  g/mol; índice de hidroxilo = 136 mg de KOH/g,  $F = 2,75$ ) como  $S_R$ ;  $F = 2,75$  y bloque terminal de óxido de polipropileno

40 En un reactor tubular de 20 l se secaron 1957 g de un óxido de polipropileno basado en glicerina-dietilenglicol (3 : 1) ( $M_n \sim 1130$  g/mol; índice de hidroxilo = 136 mg de KOH/g,  $F = 2,75$ ) como  $S_R$  y 46 g de una suspensión de catalizador de DMC al 6,0 % en el mismo óxido de polipropileno a 130°C durante 1 h bajo vacío (10 mbar). El contenido en agua se determinó con un 0,009 % en peso.

45 Después se redujo la temperatura de la mezcla de reacción a 110°C. Para la activación del catalizador se dosificaron 300 g de óxido de propileno con 0,5 kg/h. La activación del catalizador se observó por medio de la reacción exotérmica. La dosificación de óxido de propileno se continuó con 0,5 kg/h. Simultáneamente se aumentó la presión de reactor a 3 bar por medio de dosificación de dióxido de carbono. Por medio de ATR-FTIR se observó la cantidad

en óxido de propileno libre en la fase líquida. Esta no sobrepasó un 4 % en peso durante la dosificación de dióxido de carbono y óxido de propileno. Después de estabilizarse la reacción se inició la dosificación de la mezcla de glicerina y dietilenglicol (proporción molar 3 : 1) con 15 g/h, y se observó de nuevo la cantidad de óxido de propileno libre (máximo 6 % en peso). Tras estabilización de la reacción se aumentó la presión del reactor a 8 bar por medio de dosificación de dióxido de carbono (aproximadamente cada 20 min en 1 bar). Simultáneamente se aumentó la velocidad de dosificación de óxido de propileno gradualmente a 3,5 kg/h (aproximadamente cada 40 minutos en 0,5 kg/h), y la velocidad de dosificación de mezcla de glicerina-dietilenglicol gradualmente a 105 g/h (aproximadamente cada 40 minutos en 15 g/h). En este caso, las dosificaciones se regularon de modo que, con un contenido en óxido de propileno libre en la mezcla de reacción de un 8 % en peso, se detuvieron las dosificaciones de óxido de propileno y de mezcla de glicerina-dietilenglicol, y se incorporaron de nuevo cuando el contenido en óxido de propileno libre era menor que un 3 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción. Tras la dosificación de 380 g de mezcla de glicerina-dietilenglicol se detuvo esta dosificación, las dosificaciones de óxido de propileno y dióxido de carbono continuaron hasta una cantidad de 13,8 kg de óxido de propileno. A continuación se detuvieron las dosificaciones de óxido de propileno y dióxido de carbono. Con la reacción completa de monómeros descendió la presión en el reactor. Después de que el contenido en óxido de propileno libre había descendido a menos de un 0,5 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción, el reactor se descomprimió y se evacuó brevemente. Después se inició la dosificación de óxido de propileno con 2 kg/h, y se dosificó la cantidad restante de 355 g. Tras la adición de óxido de propileno se detuvo la dosificación, y se descomprimió el reactor. El tiempo de reacción total ascendía aproximadamente a 7,5 h. Se extrajo una muestra para el análisis del producto crudo. A continuación se rectificó el producto 3 h a 150°C bajo vacío, se descargó el producto y se estabilizó con 4500 ppm de Irgastab® PUR 68. La cantidad total de dióxido de carbono dosificado ascendía a 2100 g. La proporción molar  $S_R$  respecto a  $S_K$  ascendía a 0,44.

Producto crudo:

Masa: 18210 g

25 Carbonato de propileno por medio de GC: 3,9 %

Producto aislado:

Masa: 17400 g

Carbonato de propileno por medio de GC: < 200 ppm

Índice de hidroxilo: 50,2 mg de KOH/g

30 Viscosidad (25°C): 2120 mPa\*s

GPC:  $M_n = 1801$  g/mol;  $P_D = 1,51$

Contenido en carbonato del poliol de polietercarbonato aislado:

a) referido a la molécula total: 7,7 % en peso,

b) referido a la parte polimerizada sin sustancias iniciadoras: 9,2 % en peso.

35 **Ejemplo comparativo 2 respecto al ejemplo 2:** obtención de un poliol de polietercarbonato con un óxido de polipropileno basado en glicerina-dietilenglicol (proporción molar 3 : 1) ( $M_n \sim 1130$  g/mol; índice de hidroxilo = 136 mg de KOH/g,  $F = 2,75$ ) como  $S_R$ ; sin alimentación de  $S_K$ ;  $F = 2,75$  y bloque terminal de óxido de polipropileno

40 En un reactor tubular de 20 l se secaron 5960 g de un óxido de polipropileno basado en glicerina-dietilenglicol (proporción molar 3 : 1) ( $M_n \sim 1130$  g/mol; índice de hidroxilo = 136 mg de KOH/g,  $F = 2,75$ ) como  $S_R$  y 43 g de una suspensión de catalizador de DMC al 6,00 % en el mismo óxido de polipropileno a 130°C durante 1 h bajo vacío (10 mbar). El contenido en agua se determinó con un 0,007 % en peso.

45 Después se redujo la temperatura de la mezcla de reacción a 110°C. Para la activación del catalizador se dosificaron 300 g de óxido de propileno con 0,5 kg/h. La activación del catalizador se observó por medio de la reacción exotérmica. La dosificación de óxido de propileno se continuó con 0,5 kg/h. Simultáneamente se aumentó la presión de reactor a 3 bar por medio de dosificación de dióxido de carbono. Por medio de ATR-FTIR se observó la cantidad en óxido de propileno libre en la fase líquida. Esta no sobrepasó un 5 % en peso durante la dosificación de dióxido de carbono y óxido de propileno. Tras estabilización de la reacción se aumentó la presión del reactor a 8 bar por medio de dosificación de dióxido de carbono (aproximadamente cada 20 min en 1 bar). Simultáneamente se

5 aumentó la velocidad de dosificación de óxido de propileno gradualmente a 4 kg/h (aproximadamente cada 40 minutos en 0,5 kg/h). En este caso, las dosificaciones se regularon de modo que, con un contenido en óxido de propileno libre en la mezcla de reacción de un 8 % en peso, se detuvieron las dosificaciones de óxido de propileno, y se incorporaron de nuevo cuando el contenido en óxido de propileno libre era menor que un 3 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción. Tras dosificación de 9,4 kg de óxido de propileno se detuvieron las dosificaciones de óxido de propileno y dióxido de carbono. Con la reacción completa de monómeros descendió la presión en el reactor. Después de que el contenido en óxido de propileno libre había descendido a menos de un 0,5 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción, el reactor se descomprimió y se evacuó brevemente. Después se inició la dosificación de óxido de propileno con 1 kg/h, y se dosificó la cantidad restante de 280 g. Tras la adición de óxido de propileno se detuvo la dosificación, y se descomprimió el reactor. El tiempo de reacción total ascendía aproximadamente a 6,5 h. Se extrajo una muestra para el análisis del producto crudo. A continuación se rectificó el producto 3 h a 150°C bajo vacío, se descargó el producto y se estabilizó con 4500 ppm de Irgastab PUR 68. La cantidad total de dióxido de carbono dosificado ascendía a 1750 g.

Producto crudo:

15 Masa: 16900 g

Carbonato de propileno por medio de GC: 4,3 %

Producto aislado:

Masa: 15400 g

Carbonato de propileno por medio de GC: 320 ppm

20 Índice de hidroxilo: 51,3 mg de KOH/g

Viscosidad (25°C): 1481 mPa\*s

GPC:  $M_n = 1708$  g/mol;  $P_D = 1,58$

Contenido en carbonato del poliol de polietercarbonato aislado:

a) referido a la molécula total: 5,3 % en peso,

25 b) referido a la parte polimerizada sin sustancias iniciadoras: 12,3 % en peso.

**Ejemplo 3:** obtención de un poliol de polietercarbonato con aceite de ricino ( $M_n \sim 950$  g/mol; índice de hidroxilo = 162 mg de KOH/g,  $F = 2,75$ ) como  $S_K$  y aceite de ricino como  $S_R$ ; funcionalidad - 2,75 y bloque terminal de óxido de polipropileno

30 En un reactor tubular de 20 l se secaron 3936 g de aceite de ricino ( $M_n \sim 950$  g/mol; índice de hidroxilo = 162 mg de KOH/g,  $F = 2,75$ ) como  $S_R$  y 67,5 g de suspensión de catalizador de DMC del ejemplo 2 a 130°C durante 1 h bajo vacío (10 mbar). El contenido en agua se determinó con un 0,012 % en peso.

Después se redujo la temperatura de la mezcla de reacción a 110°C. Para la activación del catalizador se dosificaron 300 g de óxido de propileno con 0,5 kg/h. La activación del catalizador se observó por medio de la reacción exotérmica. La dosificación de óxido de propileno se continuó con 0,5 kg/h. Simultáneamente se aumentó la presión de reactor a 3 bar por medio de dosificación de dióxido de carbono. Por medio de ATR-FTIR se observó la cantidad en óxido de propileno libre en la fase líquida. Esta no sobrepasó un 3,5 % en peso durante la dosificación de dióxido de carbono y óxido de propileno. Después de estabilizarse la reacción se inició la dosificación de aceite de ricino ( $S_K$ ) con 50 g/h, y se observó de nuevo la cantidad de óxido de propileno libre (máximo un 5 % en peso). Tras estabilización de la reacción se aumentó la presión del reactor a 8 bar por medio de dosificación de dióxido de carbono (aproximadamente cada 20 min en 1 bar). Simultáneamente se aumentó la velocidad de dosificación de óxido de propileno gradualmente a 3,0 kg/h (aproximadamente cada 40 minutos en 0,5 kg/h), y la velocidad de dosificación de aceite de ricino gradualmente a 300 g/h (aproximadamente cada 40 minutos en 50 g/h). En este caso, las dosificaciones se regularon de modo que, con un contenido en óxido de propileno libre en la mezcla de reacción de un 8 % en peso, se detuvieron las dosificaciones de óxido de propileno y de aceite de ricino, y se incorporaron de nuevo cuando el contenido en óxido de propileno libre era menor que un 3 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción. Tras la dosificación de 1000 g de aceite de ricino se detuvo esta dosificación, las dosificaciones de óxido de propileno y dióxido de carbono continuaron hasta una cantidad de 9,5 kg de óxido de propileno. A continuación se detuvieron las dosificaciones de óxido de propileno y dióxido de carbono. Con la

reacción completa de monómeros descendió la presión en el reactor. Después de que el contenido en óxido de propileno libre había descendido a menos de un 0,5 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción, el reactor se descomprimió y se evacuó brevemente. Después se inició la dosificación de óxido de propileno con 2 kg/h, y se dosificó la cantidad restante de 356 g. Tras la adición de óxido de propileno se detuvo la dosificación, y se descomprimió el reactor. El tiempo de reacción total ascendía aproximadamente a 5,5 h. Se extrajo una muestra para el análisis del producto crudo. A continuación se rectificó el producto 3 h a 150°C bajo vacío, se descargó el producto y se estabilizó con 4500 ppm de Irgastab® PUR 68. La cantidad total de dióxido de carbono dosificado ascendía a 2500 g. La proporción molar  $S_R$  respecto a  $S_K$  ascendía a 3,94.

Producto crudo:

10 Masa: 16050 g

Carbonato de propileno por medio de GC: 3,0 %

Producto aislado:

Masa: 15450 g

Carbonato de propileno por medio de GC: < 200 ppm

15 Índice de hidroxilo: 51,3 mg de KOH/g

Viscosidad (25°C): 2616 mPa\*s

GPC:  $M_n = 2122$  g/mol;  $P_D = 1,27$

Contenido en carbonato del poliol de polietercarbonato aislado:

a) referido a la molécula total: 9,4 % en peso,

20 b) referido a la parte polimerizada sin sustancias iniciadoras: 17,5 % en peso.

**Ejemplo comparativo 3 respecto al ejemplo 3:** obtención de un poliol de polietercarbonato con aceite de ricino ( $M_n \sim 950$  g/mol; índice de hidroxilo = 162 mg de KOH/g,  $F = 2,75$ ) como  $S_R$ ; sin alimentación de  $S_K$ ; funcionalidad = 2,75 y bloque terminal de óxido de polipropileno

25 En un reactor tubular de 20 l se secaron 4938 g de aceite de ricino ( $M_n \sim 950$  g/mol; índice de hidroxilo = 162 mg de KOH/g,  $F = 2,75$ ) como  $S_R$  y 67,5 g de suspensión de catalizador de DMC del ejemplo 2 a 130°C durante 1 h bajo vacío (10 mbar). El contenido en agua se determinó con un 0,012 % en peso.

30 Después se redujo la temperatura de la mezcla de reacción a 110°C. Para la activación del catalizador se dosificaron 300 g de óxido de propileno con 0,5 kg/h. La activación del catalizador se observó por medio de la reacción exotérmica. La dosificación de óxido de propileno se continuó con 0,5 kg/h. Simultáneamente se aumentó la presión de reactor a 3 bar por medio de dosificación de dióxido de carbono. Por medio de ATR-FTIR se observó la cantidad en óxido de propileno libre en la fase líquida. Esta no sobrepasó un 4,0 % en peso durante la dosificación de dióxido de carbono y óxido de propileno. Tras estabilización de la reacción se aumentó la presión del reactor a 8 bar por medio de dosificación de dióxido de carbono (aproximadamente cada 20 min en 1 bar). Simultáneamente se aumentó la velocidad de dosificación de óxido de propileno gradualmente a 3,0 kg/h (aproximadamente cada 40 minutos en 0,5 kg/h). En este caso, las dosificaciones se regularon de modo que, con un contenido en óxido de propileno libre en la mezcla de reacción de un 8 % en peso, se detuvieron las dosificaciones de óxido de propileno, y se incorporaron de nuevo cuando el contenido en óxido de propileno libre era menor que un 3 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción. Tras dosificación de 9,5 kg de óxido de propileno se detuvieron las dosificaciones de óxido de propileno y dióxido de carbono. Con la reacción completa de monómeros descendió la presión en el reactor. Después de que el contenido en óxido de propileno libre había descendido a menos de un 0,5 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción, el reactor se descomprimió y se evacuó brevemente. Después se inició la dosificación de óxido de propileno con 2 kg/h, y se dosificó la cantidad restante de 354 g. Tras la adición de óxido de propileno se detuvo la dosificación, y se descomprimió el reactor. El tiempo de reacción total ascendía aproximadamente a 5,5 h. Se extrajo una muestra para el análisis del producto crudo. A continuación se rectificó el producto 3 h a 150°C bajo vacío, se descargó el producto y se estabilizó con 4500 ppm de Irgastab® PUR 68. La cantidad total de dióxido de carbono dosificado ascendía a 2400 g.

Producto crudo:

Masa: 16020 g

Carbonato de propileno por medio de GC: 3,5 %

Producto aislado:

Masa: 15300 g

5 Carbonato de propileno por medio de GC: < 200 ppm

Indice de hidroxilo: 51,8 mg de KOH/g

Viscosidad (25°C): 2472 mPa\*s

GPC:  $M_n = 2033$  g/mol;  $P_D = 1,30$

Contenido en carbonato del poliol de polietercarbonato aislado:

10 a) referido a la molécula total: 8,9 % en peso,

b) referido a la parte polimerizada sin sustancias iniciadoras: 16,8 % en peso.

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de polioles de polietercarbonato mediante adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras H-funcionales bajo empleo de catalizadores de DMC, caracterizado porque se disponen una o varias sustancias iniciadoras en el reactor, y durante la reacción se añaden con dosificación continuamente al reactor una o varias sustancias iniciadoras, ascendiendo la cantidad de una o varias sustancias iniciadoras, que se añaden continuamente al reactor durante la reacción, al menos a un 20 % en moles de equivalentes de la cantidad de sustancia iniciadora total.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia iniciadora dispuesta en el reactor y la sustancia iniciadora añadida con dosificación continuamente al reactor durante la reacción son iguales.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia iniciadora dispuesta en el reactor y la sustancia iniciadora añadida con dosificación continuamente al reactor durante la reacción son diferentes.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia iniciadora dispuesta en el reactor es un producto de reacción de la sustancia iniciadora añadida con dosificación continuamente al reactor durante la reacción con óxidos de alquileo.
- 15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de una o varias sustancias iniciadoras, que se añaden con dosificación continuamente al reactor durante la reacción, asciende preferentemente al menos a un 40 % en moles de equivalentes de la cantidad de sustancia iniciadora total.
- 20 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de óxidos de alquileo libres durante la reacción en la mezcla de reacción asciende a  $> 0 - 40$  % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de óxidos de alquileo libres durante la reacción en la mezcla de reacción asciende a  $> 0 - 25$  % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción.
- 25 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de óxidos de alquileo libres durante la reacción en la mezcla de reacción asciende a  $> 0 - 15$  % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de óxidos de alquileo libres durante la reacción en la mezcla de reacción asciende a  $> 0 - 10$  % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción.
- 30 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles de polietercarbonato presentan un contenido de dióxido de carbono incorporado en forma de unidades carbonato, referido a la parte de la molécula sintetizada mediante la reacción, sin la sustancia iniciadora, de un 2 - 25 % en peso.
- 35 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles de polietercarbonato presentan un contenido de dióxido de carbono incorporado en forma de unidades carbonato, referido a la parte de la molécula sintetizada mediante la reacción, sin la sustancia iniciadora, de un 3 - 20 % en peso.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles de polietercarbonato presentan un contenido de dióxido de carbono incorporado en forma de unidades carbonato, referido a la parte de la molécula sintetizada mediante la reacción, sin la sustancia iniciadora, de un 5 - 15 % en peso.
- 40 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles de polietercarbonato presentan un bloque de una media de al menos dos unidades óxido de alquileo en el extremo de la cadena de polioliol de polietercarbonato.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polioles de polietercarbonato presentan un bloque de una media de al menos tres unidades óxido de alquileo en el extremo de la cadena de polioliol de polietercarbonato.